



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95103539.8

(1)

[51]Int.Cl⁶

C08L 27/06

[43]公开日 1996 年 7 月 10 日

[22]申请日 95.3.17

[30]优先权

[32]94.3.18 [33]JP[31]048982/94

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 清水光 五十嵐敏郎 若月章
中辻淑裕 志田裕

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 侯天军

权利要求书 5 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可发泡聚氯乙烯树脂组合物及其制法和制品

[57]摘要

本发明公开了用于粉末模制方法中的可发泡聚氯乙烯树脂组合物,它含有粗粒聚氯乙烯树脂、细粒聚氯乙烯树脂、增塑剂、稳定剂、发泡剂和磷酸烷基酯,将其粉末模制,可以得到泡孔强度大大提高的发泡模制品,并且不会由于聚氨酯衬底而导致表面不平整。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 用于粉末模制方法中的可发泡聚氯乙烯树脂组合物，它包括：

- (a) 平均粒径为 $30\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂，
- (b) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂，
- (c) 增塑剂，
- (d) 稳定剂，
- (e) 发泡剂，和
- (f) 含有 1—3 个烷基的磷酸烷基酯，每个烷基含有 4—9 个碳原子，

其中，相对于 100 重量份的聚氯乙烯树脂 (a) 和聚氯乙烯树脂 (b) 的总重，磷酸烷基酯 (f) 的用量为 0.1—2 重量份。

2. 权利要求 1 的组合物，其中，所述聚氯乙烯树脂 (a) 是氯乙烯均聚物，聚氯乙烯树脂 (b) 是相同的或不同的氯乙烯均聚物。

3. 权利要求 1 的组合物，其中，聚氯乙烯树脂 (b) 与聚氯乙烯树脂 (a) 的重量比为 3 : 97 至 20 : 80。

4. 权利要求 1 的组合物，其中，磷酸烷基酯 (f) 的烷基具有 5—7 个碳原子。

5. 权利要求 1 的组合物，其中，相对于 100 重量份聚氯乙烯树

脂 (a) 和聚氯乙烯树脂 (b) 总重, 磷酸烷基酯 (f) 的用量为 0.2—1.5 重量份。

6. 权利要求 1 的组合物, 其中, 所述增塑剂是选自下列化合物中的至少一种: 邻苯二甲酸二异癸酯, 邻苯二甲酸二异十一烷酯, 偏苯三酸三辛酯, 偏苯三酸三 (2—乙基己酯) 和偏苯三酸三癸酯。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中, 所述稳定剂选自下述物质:

含有选自锌、钡、钠、钾、钙、锂和锡中的至少一种金属的化合物, 或者上述含有至少一种金属的化合物组成的复合稳定剂,

并且它可非强制性地包括至少一种选自下列的物质:

氧化镁, 氢氧化镁, 水滑石, 氧化锌, 氧化钡, 氧化钙, 磷酸钡, 酚类抗氧剂, 硫醚类抗氧剂, 磷类抗氧剂, 二酮化合物类光稳定剂, 水杨酸类光稳定剂, 二苯酮类光稳定剂, 苯并三唑类光稳定剂, 空阻胺类光稳定剂和环氧化合物。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中, 所述发泡剂是至少一种选自偶氮二酰胺、P, P'—氧联二苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼和苯磺酰肼的发泡剂。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中, 所述磷酸烷基酯选自至少一种下列化合物: 磷酸单正丁酯, 磷酸单 (2—甲基丙酯), 磷酸单正戊酯, 磷酸单 (3—甲基丁酯), 磷酸单正庚酯, 磷酸单 (3—甲基己酯), 磷酸单 (2, 4—二甲基戊酯), 磷酸单正辛酯, 磷酸单 (2—乙基己酯), 磷酸单正壬酯, 磷酸单 (3, 5, 5—三甲基己酯), 磷酸二

正丁酯, 磷酸二 (2—甲基丙酯), 磷酸二正戊酯, 磷酸二 (3—甲基丁酯), 磷酸二正庚酯, 磷酸二 (3—甲基己酯), 磷酸二 (2, 4—二甲基戊酯), 磷酸二正辛酯, 磷酸二 (2—乙基己酯), 磷酸二正壬酯, 磷酸二 (3, 5, 5—三甲基己酯), 磷酸三正丁酯, 磷酸三 (2—甲基丙酯), 磷酸三正戊酯, 磷酸三 (3—甲基丁酯), 磷酸三正庚酯, 磷酸三 (3—甲基己酯), 磷酸三 (2, 4—二甲基戊酯), 磷酸三正辛酯, 磷酸三 (2—乙基己酯), 磷酸三正壬酯, 磷酸三 (3, 5, 5—三甲基己酯)。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中, 所述磷酸烷基酯选自磷酸单烷基酯和磷酸二烷基酯中的至少一种。

11. 用于粉末模制方法中的可发泡聚氯乙烯树脂组合物的制备方法, 它包括将下列组分混合:

- (a) 平均粒径为 $30\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂,
- (b) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂,
- (c) 增塑剂,
- (d) 稳定剂,
- (e) 发泡剂, 和
- (f) 含有 1—3 个烷基的磷酸烷基酯, 每个烷基含有 4—9 个碳原子,

其中, 相对于 100 重量份的聚氯乙烯树脂 (a) 和聚氯乙烯树脂 (b) 的总重, 磷酸烷基酯 (f) 的用量为 0.1—2 重量份。

12. 权利要求 11 的组合物, 其中, 混合步骤包括下列步骤:

(1) 将聚氯乙烯树脂 (a)、增塑剂 (c)、稳定剂 (d)、发泡剂 (e) 和磷酸烷基酯 (f) 干混, 制得前体混合物, 和

(2) 向该前体混合物中加入聚氯乙烯树脂 (b)。

13. 将包含下列组分的可发泡聚氯乙烯树脂组合物粉末模制制得的发泡模制品:

(a) 平均粒径为 $30\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂,

(b) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂,

(c) 增塑剂,

(d) 稳定剂,

(e) 发泡剂, 和

(f) 含有 1—3 个烷基的磷酸烷基酯, 每个烷基含有 4—9 个碳原子,

其中, 相对于 100 重量份的聚氯乙烯树脂 (a) 和聚氯乙烯树脂 (b) 的总重, 磷酸烷基酯 (f) 的用量为 0.1—2 重量份。

14. 权利要求 1 的组合物应用。

15. 提高模制品的泡孔强度的方法, 它包括下列步骤:

(1) 使 (a) 平均粒径为 $30\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂、(b) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂、(c) 增塑剂、(d) 稳定剂和 (e) 发泡剂的混合物中含有 (f) 含有 1—3 个烷基的磷酸烷基酯、每个烷基具有 4—9 个碳原子, 制得可发泡聚氯乙烯树脂组合物, 其

中，相对于 100 重量份聚氯乙烯树脂 (a) 和聚氯乙烯树脂 (b) 总重，磷酸烷基酯 (f) 的用量为 0.1—2 重量份；和

(2) 将上述可发泡聚氯乙烯树脂组合物粉末模制。

说明书

可发泡聚氯乙烯树脂组合物及其制法和制品

本发明涉及一种用于粉末模制中的聚氯乙烯树脂组合物，制备所述树脂组合物的方法以及使用所述树脂组合物的发泡模制制品。

用于汽车内部的蒙皮材料如制动踏板垫、扶手、头靠、操作盘、表盘、门框等要求重量轻、手感好且具有高质量的搓花皮革图案或缝合图案。

众所周知，这些蒙皮材料如下制备：将氯乙烯类树脂与增塑剂、稳定剂和其它添加剂干混，来制备粉料组合物，然后将该粉料组合物进行粉末涂凝模制，该模制包括：使粉料组合物与热模具接触，使粉料颗粒互相熔合，并除去过量的未融合的粉料颗粒。例如，JP—A—61—111337 公开了一种发泡模制制品的制备方法，它将含有发泡剂的可发泡聚氯乙烯树脂组合物粉末模制；JP—B—42—11510 公开了一种由无发泡层和发泡层组成的双层模制制品的制备方法，它首先将不含发泡剂的粉料组合物熔融粘结于一热模具上，再向它上面熔融粘结含有发泡剂的粉料组合物，然后在不低于发泡剂分解温度的温度下使后一组合物发泡。

但是，由上述粉末模制方法制得的发泡模制品的缺点是制品的泡孔强度不够。例如，当它们被衬在聚氨酯上、然后使用时，它的表面通常不平整。

为解决上述问题，本发明人进行了广泛深入的研究。结果发现，向粉料组合物中掺入特定量的特定磷酸酯，可大大提高发泡泡孔的强度，从而完成了本发明。

同时发现，衬有聚氨酯的制品的聚氯乙烯一侧的表面的不平整是聚氨酯溶液渗透到发泡泡孔和聚氨酯的固化引起的，并且，提高发泡泡孔的强度可以防止表面不平整。

因此，本发明提供：

一种用于粉末模制方法中的优异可发泡聚氯乙烯树脂组合物，它包括：

- (a) 平均粒径为 $30\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂，
- (b) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂，
- (c) 增塑剂，
- (d) 稳定剂，
- (e) 发泡剂，以及
- (f) 含有 1 至 3 个烷基的磷酸烷基酯，每个烷基含有 4 至 9 个碳原子，

其中，相对于 100 重量份的聚氯乙烯树脂 (a) 和聚氯乙烯树脂 9b) 的总重，磷酸烷基酯 (f) 的用量为 0.1—2 重量份；

用于粉末模制方法中的可发泡聚氯乙烯树脂组合物的制备方法，它包括下述步骤：

将下列组分混合：

- a) 平均粒径为 $30\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂，
- b) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂，
- c) 增塑剂，
- d) 稳定剂，
- e) 发泡剂，和
- f) 含有 1—3 个烷基的磷酸烷基酯，每个烷基含有 4—9 个碳原子，

其中，相对于 100 重量份聚氯乙烯树脂 (a) 和聚氯乙烯树脂 (b) 的总重，磷酸烷基酯 (f) 的用量为 0.1—2 重量份；

由包括下述组分的可发泡聚氯乙烯树脂组合物经粉末模制制备的发泡模制品：

- (a) 平均粒径为 $30\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂，
- (b) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂，
- (c) 增塑剂，
- (d) 稳定剂，
- (e) 发泡剂，和
- (f) 含有 1—3 个烷基的磷酸烷基酯，每个烷基含有 4—9 个碳原子，

其中，相对于 100 重量份聚氯乙烯树脂 (a) 和聚氯乙烯树脂 (b) 的总重，磷酸烷基酯 (f) 的用量为 0.1—2 重量份；

上述组合物的应用；以及

提高模制制品的泡孔强度的方法，它包括下列步骤：

(1) 使 (a) 平均粒径为 $30\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂、(b) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂、(c) 增塑剂、(d) 稳定剂和 (e) 发泡剂的混合物中含有 (f) 含有 1 至 3 个烷基的磷酸烷基酯、每个烷基具有 4 至 9 个碳原子，其中，相对于 100 重量份聚氯乙烯树脂 (a) 和聚氯乙烯树脂 (b) 的总重，磷酸烷基酯 (f) 的用量为 0.1—2 重量份，制得可发泡聚氯乙烯树脂组合物，以及

(2) 将该可发泡聚氯乙烯树脂组合物粉末模制。

下面将更详细地说明本发明。

用于本发明的平均粒径为 $30\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂 (a) 本文以后称之为“粗粒树脂”。粗粒树脂的优选粒径为 $70\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ ，更优选为 100 — $150\mu\text{m}$ 。粗粒树脂的平均粒径是下述方法测定的重均粒径：

使用筛孔径为 $850\mu\text{m}$ 的筛子除去粗粒树脂中的污染物和粗糙颗粒。将筛孔径分别为 $500\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ 和 $45\mu\text{m}$ 的 JIS Z 8801—1987 标准筛（深：25mm，内径：200mm）按照孔径从大到小叠加。将上述叠加的筛子置于 Ro—Tap 筛子摇动装置上（Iida Seisakusho 制造）。然后将 100g 样品加到最上边的筛子中。用筛

子摇动装置摇动筛子 15 分钟以后,根据下列方程计算颗粒的平均粒径:

$$\text{平均粒径} = \Sigma (W \times D) / \Sigma W$$

式中, W 是每个粒径区段的微粒的重量, D 是表 1 中给出的该粒径区段的代表粒径。

表 1 每个粒径区段的代表粒径

粒径区段 (μm)	代表粒径 (μm)
$\geq 500\mu\text{m}$	675
$\geq 355\mu\text{m}$ 且 $< 500\mu\text{m}$	427.5
$\geq 250\mu\text{m}$ 且 $< 355\mu\text{m}$	302.5
$\geq 150\mu\text{m}$ 且 $< 250\mu\text{m}$	200
$\geq 75\mu\text{m}$ 且 $< 150\mu\text{m}$	112.5
$\geq 45\mu\text{m}$ 且 $< 75\mu\text{m}$	60
$< 45\mu\text{m}$	22.5

粗粒树脂的优选平均聚合度为 400—1500, 更优选为 400—1300, 最优选为 700—1100。粗粒树脂包括; 氯乙烯的均聚物; 氯乙烯与可与其共聚合的单体如乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸酯等的共聚物; 氯乙烯接枝于乙烯—乙酸乙稀酯共聚物上的接枝共聚物, 等; 但是粗粒树脂并不限于这些化合物。也可使用两种或多种上述聚合物的混合物。

粗粒树脂通常由悬浮聚合或本体聚合方法制备。

本发明中使用的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的聚氯乙烯树脂 (b) 本文以下称之为“细粒树脂”。细粒树脂的平均粒径是体积平均粒径，它使用测量粒径分布的装置 Microtrack—MKII (由 NIKKISO CO., LTD. 制造)、根据激光衍射方法和 Mei 散射理论测定。

使用细粒树脂的是为了覆盖上述粗粒树脂。细粒树脂的平均聚合度优选为 400—3600，更优选为 500—2000，最优选为 700—1500。细粒树脂包括：氯乙烯的均聚物；氯乙烯与可与其共聚合的单位如乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸酯等的共聚物；但它不限于这些化合物。两种或多种这些聚合物的混合物也可用于此目的。

细粒树脂通常由乳液聚合或微束悬浮 (micro—suspension) 聚合方法制备。

在本发明中，细粒树脂与粗粒树脂混合的重量比通常为 3 : 97 至 20 : 80。

本发明组合物含有特定的磷酸烷基酯，它含有 1—3 个烷基、每个烷基具有 4—9 个碳原子。所述具有 4—9 个碳原子的烷基的示例包括正丁基，2—甲基丙基，1—甲基丙基，正戊基，1—甲基丁基，2—甲基丁基，3—甲基丁基，1—乙基丙基，正己基，3，3—二甲基丁基，4—甲基戊基，1—乙基丁基，正庚基，3—甲基己基，2，4—二甲基戊基，正辛基，2—乙基己基，正壬基，3，5，5—三甲基己基等等。在这些烷基中，特别优选具有 5—7 个碳原子的烷基。

磷酸烷基酯的典型示例为：

磷酸单烷基酯，如磷酸单正丁酯，磷酸单（2—甲基丙酯），磷酸单正戊酯，磷酸单（3—甲基丁酯），磷酸单正庚酯，磷酸单（3—甲基己酯），磷酸单（2，4—二甲基戊酯），磷酸单正辛酸，磷酸单（2—乙基己酯），磷酸单正壬酯，磷酸单（3，5，5—三甲基己酯）等等；

磷酸二烷基酯，如磷酸二正丁酯，磷酸二（2—甲基丙酯），磷酸二正戊酯，磷酸二（3—甲基丁酯），磷酸二正庚酯，磷酸二（3—甲基己酯），磷酸二（2，4—二甲基戊酯），磷酸二正辛酯，磷酸二（2—乙基己酯），磷酸二正壬酯，磷酸二（3，5，5—三甲基己酯），等；

磷酸三烷基酯，如磷酸三正丁酯，磷酸三（2—甲基丙酯），磷酸三正戊酯，磷酸三（3—甲基丁酯），磷酸三正庚酯，磷酸三（3—甲基己酯），磷酸三（2，4—二甲基戊酯），磷酸三正辛酯，磷酸三（2—乙基己酯），磷酸三正壬酯，磷酸三（3，5，5—三甲基己酯），等；

以及它们的混合物。

在这些磷酸烷基酯中，特别优选磷酸单烷基酯、磷酸二烷基酯及它们的混合物。

基于100重量份粗粒树脂和细粒树脂总重，磷酸烷基酯的用量通常为0.1—2重量份，优选为0.2—1.5重量份，更优选为0.3—1

重量份。

本发明组合物可以含有增塑剂、稳定剂、发泡剂以及非强制性的其它成分，如发泡助剂、颜料、填料等。

增塑剂例如可以使用：邻苯二甲酸二烷基酯，其中的烷基具有9—11个碳原子（例如邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二异十一烷酯等）；偏苯三酸三烷基酯，其中的烷基具有7—11个碳原子（例如偏苯三酸三辛酯、偏苯三酸三（2—乙基己酯）、偏苯三酸三癸酯等）；以及它们的混合物。但是，增塑剂并无特别限制，只要它可用于用于粉末模制的树脂组合物中即可。基于100重量份粗粒树脂和细粒树脂总重，增塑剂的用量优选为约30—约120重量份。

稳定剂例如可以使用含有一种或多种如锌、钡、钠、钾、钙、锂、锡等的金属的化合物（如羧酸的金属盐）。特别优选使用由上述含有一种或多种金属的化合物组成的复合稳定剂。这些稳定剂可以与其它稳定剂组合使用，其它稳定剂如氧化镁、氢氧化镁、水滑石、氧化锌、氧化钡、氧化钙、磷酸钡等。稳定剂还包括：酚类、硫醚类、磷类等抗氧剂；二酮化合物类、水杨酸类、二苯酮类、苯并三唑类、空阻胺类等光稳定剂；以及环氧化合物，它也可以与上述稳定剂组合使用。但是，对抗氧剂和光稳定剂没有特别限制，只要它可用于用于粉末模制的树脂组合物中即可。基于100重量份粗粒树脂和细粒树脂总重，稳定剂的用量优选为约1—约15重量份。

发泡剂例如可以使用热降解类发泡剂，如偶氮二酰胺、P, P' —

氧联二苯磺酰肼、对甲苯磺酰肼、苯磺酰肼等。如果需要，可以使用两种发泡剂的组合物。在这些发泡剂中，特别优选偶氮二酰胺。

基于 100 重量份粗粒树脂和细粒树脂总重，发泡剂的优选用量为约 1—约 10 重量份。

如果需要，除了发泡剂以外，本发明组合物还可含有发泡助剂。发泡助剂可以使用：氧化锌；锌的无机酸盐，如硝酸锌等；锌的脂肪酸皂类，如辛酸锌、硬脂酸锌等；脲等。如需要，两种或多种这些化合物可以组合使用。基于 100 重量份粗粒树脂和细粒树脂总重，发泡助剂的用量优选为约 0.2—约 3 重量份。

如果需要，除了发泡剂以外，本发明组合物还可含有泡孔均化剂。泡孔均化剂例如可以优选使用丙烯酸酯类树脂，如（甲基）丙烯酸甲酯树脂、（甲基）丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物树脂、（甲基）丙烯酸甲酯/（甲基）丙烯酸丁酯共聚物树脂等。基于 100 重量份粗粒树脂和细粒树脂总重，泡孔均化剂的优选用量为约 0.1—约 5 重量份。

本发明用于粉末模制的可发泡聚氯乙烯树脂组合物可按任选顺序，将粗粒树脂、细粒树脂、增塑剂、稳定剂、发泡剂和磷酸烷基酯混合来制备。可以将粗粒树脂与上述成分干混制得前体混合物、并向该前体混合物中加入细粒树脂而制备。在干混期间可以将磷酸烷基酯与其它成分一起加入。此外，可以向上述干混步骤制得的前体混合物中加入磷酸烷基酯与细粒树脂的混合物。

干混时的温度优选为 60℃—130℃，加入细粒树脂时的温度优选约为 40℃—80℃。

按照上述方式，制得本发明用于粉末模制的可发泡聚氯乙烯树脂组合物。使用粉末模制方法，本发明组合物可以制成发泡模制品，粉末模制方法的一个示例是粉末涂凝模制，它包括使粉料组合物与一热模具接触，从而使粉料颗粒互相熔合，随后除去过量的未熔合粉料颗粒。

本发明粉料组合物用粉末模制方法制得的发泡模制品大大提高了发泡泡孔的强度。使用本发明发泡模制品可防止由它制得的制品的表面不平整，这种不平整是由于用于衬底的聚氨酯的溶液渗透到发泡泡孔中造成的。

下面参照实施例将更详细地说明本发明。这些实施例对本发明范围没有任何限制作用。

实施例 1

用于粉末模制中的可发泡树脂组合物的制备

向超级混合机 (Supermixer) 中，加入 90 重量份粗粒氯乙烯树脂 (Sumitomo Chemical Co. Ltd. 制造；悬浮聚合法制备；平均粒径为 120 μ m；平均聚合度为 800)。在加热混合机的同时，将该聚合物以恒定转速搅拌。树脂温度达到 60℃ 时，向该树脂中加入 60 重量份偏苯三酸酯类增塑剂、3 重量份 Ba—Zn 类稳定剂、3 重量份偶氮二酰胺发泡剂、1 重量份氧化锌发泡助剂、1 重量份丙烯酸酯类泡孔均化剂

(SL—500S; Nissan Ferro Organic Chemical Co. 制备)、1 重量份颜料和 0.3 重量份其中的烷基为正丁基的磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的 1:1 混合物 (C4AP, Nissan Ferro Organic Chemical CO. 制造), 并将形成的混合物干混。

混合物的温度达到 120℃ 时, 将该混合物冷却至 50℃, 并向该混合物中加入 10 重量份细粒氯乙烯树脂 (浮液聚合方法制备的聚合物; 平均粒径为 1μm; 平均聚合度为 1,300), 并均匀分散, 得到用于粉末模制方法中的可发泡树脂组合物。

发泡模制制品的制备

将上述制得的用于粉末模制方法中的可发泡树脂组合物喷洒在一预先加热到 220℃ 的平板模具上, 该模具具有一镜面, 由用镍涂饰的铜制成。经过约 12 秒之后, 除去过量的组合物。随后, 将带有该组合物的模具在 240℃ 的烘箱中加热 90 秒, 进行发泡, 然后从烘箱中取出模具并冷却, 将模制制品脱模, 得到一发泡薄板。

泡孔强度的评价

在 80℃、5kg/cm² 下, 将上述制得的发泡薄板压缩, 测量独立泡孔的百分率, 据此评价泡孔强度。独立泡孔百分率按下述方式测量。表 2 给出了结果及压缩前的数值。

将该薄板制成直径为 32mm 的圆片。从该样品的厚度和底面积计算出体积 V 。另一方面, 使用 Autopycnometer Acupyc Model 1320 (Shimadzu Corp. 制造) 测得体积 V_1 。用上述测得的体积 V 和 V_1 , 根

据下列方程计算独立泡孔百分率：

$$X = [(V_1 - W/\rho) / V] \times 100 (\%)$$

式中：

V = 独立泡孔体积 + 连续泡孔体积 + 泡孔壁的体积

V_1 = 独立泡孔体积 + 泡孔壁的体积

W = 样品重量

ρ = 样品的真比重 (1.15)

泡孔强度的分级：

⑥：独立泡孔百分率大于等于 20%

O：独立泡孔百分率大于等于 15% 且小于 20%

X：独立泡孔百分率小于 15%

实施例 2—3 和对比例 1—3

重复实施例 1 的操作，只是实施例 1 中的其中的烷基为正丁基的磷酸烷基酯的 1 : 1 混合物分别被下述物质代替：其中的烷基为正戊基或异戊基的磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的 1 : 1 混合物 (C5AP; Nissan Ferro Organic Chemical Co. 制备) (实施例 2)；其中的烷基为 3, 5, 5—三甲基己基的磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的 1 : 1 混合物 (C9AP; Nissan Ferro Organic Chemical Co. 制备) (实施例 3)；其中的烷基为丙基的磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的混合物 (Phosphanol 2P; Toho Kagaku Kogyo Co. 制备) (对比例 1)；或者其中的烷基为四甲基壬基的磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的 1 : 1 混

合物 (C13AP; Nissan Ferro Organic Chemical Co. 制备) (对比例 2)。
此外, 在另一试验中, 不用磷酸烷基酯, 重复实施列 1 的操作 (对比例 3)。结果列于表 2 中。

实施例 4

其中的烷基为正丁基的磷酸烷基酯的混合物用其中的烷基为正戊基或异戊基的磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的 1 : 1 混合物 (C5AP; Nissan Ferro Organic Chemical Co. 制备) 代替, 并且泡孔均化剂 SL—500S 用 1 重量份 BAP—4 (Asahi Denka Kogyo 制备) 代替, 重复实施例 1 的操作。结果列于表 2。

表 2

实施例号	磷酸烷基酯中的烷基的碳原子数目	独立泡孔百分率 (%)		泡孔强度
		压缩前	压缩后	
实施例 1	4	38	27	•
实施例 2	5	38	28	•
实施例 3	9	30	22	•
实施例 4	5	32	21	•
对比例 1	3	38	11	×
对比例 2	13	28	2	×
对比例 3	-	38	7	×

实施例 5—8 和对比例 4—6

重复实施例 1 的操作, 只是实施例 1 中的其中的烷基为正丁基的磷酸烷基酯混合物分别用下列物质代替: 其中的烷基为正戊基或异戊基的磷酸单烷基酯 (实施例 5); 磷酸 (2—乙基己酯) (实施例 6); 磷酸 (3, 5, 5—三甲基己酯) (实施例 7); 磷酸四甲基壬酯 (对比例 4) (以上磷酸酯分别为 C5AP—1、C8AP—1、C9AP—1 或 C13AP—1; Nissan Ferro Co. 制备); 磷酸三乙酯 (对比例 5); 磷酸正丁酯 (实施例 8) (以上两种磷酸酯分别为 TEP 或 TBP; Eurokane Kasei Co. 制备); 或者磷酸三甲苯酯 (对比例 6) (Daihachi Kasei Co. 制备)。结果列于表 3。

表 3

实施例号	磷酸烷基酯中的烷基数目	磷酸烷基酯中的烷基的碳原子数目	独立泡孔百分率		泡孔强度
			(%)		
			压缩前	压缩后	
实施例 5	1	5	43	30	●
实施例 6	1	8	36	18	○
实施例 7	1	9	32	22	●
实施例 8	3	4	40	19	○
对比例 4	1	13	30	1	×
对比例 5	3	2	38	13	×
对比例 6	3	(7)*	40	13	×

* : 甲苯基

实施例 9—12 和对比例 7—8

重复实施例 1 的操作, 只是没有使用泡孔均化剂, 并且实施例 1 中的其中的烷基是正丁基的磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的混合物分别用具有表 4 所示烷基数目和烷基中的碳原子数目的磷酸烷基酯代替。结果列于表 4。

表 4

实施例号	磷酸烷基酯中的烷基数目	磷酸烷基酯中的烷基的碳原子数目	独立泡孔百分率 (Z)		泡孔强度
			压缩前	压缩后	
实施例 9	1	4	28	19	○
实施例 10	1	5	37	30	●
实施例 11	1 和 2 的混合物	4	23	19	○
实施例 12	1 和 2 的混合物	5	30	28	●
对比例 7	1	13	15	9	×
对比例 8	1 和 2 的混合物	13	14	9	×

实施例 13—16 和对比例 9

重复实施例 1 的操作，只是改变磷酸单烷基酯与磷酸二烷基酯的混合物的用量。结果列于表 5。

表 5

实施例号	磷酸单烷基酯和磷酸二烷基酯混合物的用量 (重量份)	独立泡孔百分率 (%)		泡孔强度
		压缩前	压缩后	
实施例 13	0.2	40	15	○
实施例 14	0.5	37	29	●
实施例 15	1.0	29	25	●
实施例 16	1.5	32	16	○
对比例 9	3.0	15	9	×